

**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**

(19) 【日本国特許庁】 (JP)	(19)[Japanese Patent Office] (JP)
(12) 【公開特許公報】 (A)	(12)[a laid-open (kokai) patent application number] (A)
(11) 【特許出願公開】 平 2-301419	(11)[Patent application public presentation] Common 2-301419
(51) 【Int. Cl. 5】 B29C 55/12 C08J 5/18 7/00 //B29K 67:00	(51)[Int.Cl.5] B29C 55/12 C08J 5/18 7/00 //B29K 67:00
B29L 7:00 C08L 67:02	B29L 7:00 C08L 67:02
【識別記号】 CFD	[Identification symbol] CFD
【305】	[305]
【序内整理番号】 7446-4F 8517-4F 8720-4F 4F	[An internal arrangement number] 7446-4F 8517-4F 8720-4F 4F
(43) 【公開】 平成 2 年 (1990) 12 月 13 日	(43)[Public presentation] December 13th, Heisei 2 (1990)
【審査請求】 未請求	[Request for examination] UNREQUESTED
【請求項の数】 2	[NUMBER OF CLAIMS] Two

【全頁数】 4

[Total Pages] Four

(54) 【発明の名称】

耐熱性ポリエステル 2 軸配向フ  
ィルム及びその製造方法

(54)[TITLE]

A heat-resistant polyester biaxially oriented film  
and its manufacturing method

(21) 【特願】

平 1-125402

(21)[Application for patent]

Common 1-125402

(22) 【出願】

平 1 (1989) 5 月 17 日

(22)[Application]

Heisei 1 (1989) May 17th

(72) 【発明者】

東雲 修身 京都府宇治市  
宇治小桜 23 ユニチカ株式会社  
中央研究所内

(72)[Inventor]

Osamu shinonome

(72) 【発明者】

岸田 稔 京都府宇治市  
宇治小桜 23 ユニチカ株式会社  
中央研究所内

(72)[Inventor]

Minoru Kishida

(72) 【発明者】

和泉 智之 京都府宇治市  
宇治小桜 23 ユニチカ株式会社  
中央研究所内

(72)[Inventor]

Tomoyuki Izumi

(71) 【出願者】

ユニチカ株式会社 兵庫県尼崎  
市東本町 1 丁目 50 番地

(71)[Applicant]

Unitika Ltd.

【明細書】

[Specification]

【1. 発明の名称】

耐熱性ポリエステル 2 軸配向フ  
ィルム及びその製造方法

[1. TITLE]

A heat-resistant biaxially oriented polyester film  
and its manufacturing method

【2. 特許請求の範囲】

(1) ポリ-1, 4-シクロヘキ  
シレンジメチレンテレフタレー  
トまたはこれを主成分とする架  
橋されたポリエステルからな

[2. claim]

(1) It consists of a poly- 1,4- cyclohexylene  
dimethylene terephthalate or crosslinked  
polyester which uses essentially this.The microcrystalline size and the degree of  
plane orientations which are measured with a X

り、X線回折法によって測定される微結晶サイズ及び面配向度がそれぞれ 40-80 Å および 80%以上であることを特徴とする耐熱性ポリエステル 2 軸配向フィルム。(2) ポリ-1, 4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレートまたはこれを主成分とするポリエステルからなり、X線回折法によって測定される微結晶サイズおよび面配向度がそれぞれ 40-80 Å 及び 80%以上である 2 軸配向フィルムに、電離性放射線を照射することを特徴とする耐熱性ポリエステル 2 軸配向フィルムの製造方法。

### 【3. 発明の詳細な説明】

#### 【産業上の利用分野】

本発明は高温での寸法安定性に優れたポリ-1, 4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート系 2 軸配向ポリエステルフィルム及びその製造方法に関するものである。

#### 【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

ポリ-1, 4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート (以下 PCHDMT という) 系ポリエステルは、従来から大量生産されているポリエチレンテレフタレート系ポリエステルに比し、融点が高いためそのフィルムは耐熱性が要求される分野、特に熱転写フィルム、フレキシブルプリントサーキット、磁気テープなどではより有望である

ray diffraction method are respectively 40-80 angstroms and 80 % or more.

The heat-resistant biaxially oriented polyester film characterized by the above-mentioned.

(2) It consists of a poly- 1,4- cyclohexylene dimethylene terephthalate or polyester which uses this as a principal component.

The microcrystalline size and the degree of plane orientations which are measured with a X ray diffraction method are respectively 40-80 angstroms and 80 % or more. An ionizing radiation is irradiated to the above biaxially oriented film.

The manufacturing method of the heat-resistant biaxially oriented polyester film characterized by the above-mentioned.

### [3. DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]

#### [INDUSTRIAL APPLICATION]

This invention relates to the poly- 1,4- cyclohexylene dimethylene terephthalate biaxially oriented polyester film excellent in the dimensional stability at high temperature, and its manufacturing method.

#### [A PRIOR ART and a PROBLEM ADDRESSED]

Poly- 1,4- cyclohexylene dimethylene terephthalate (henceforth PCHDMT) polyester has higher melting point compares with polyethylene terephthalate polyester conventionally mass-produced.

Therefore, it is considered that the film is more promising in the field where heat resistance is required especially a thermal transfer film, a flexible print circuit, magnetic tape, etc.

However, it is the present condition that the industrialization is not the quantity very restricted in fact.

と考えられている。しかしながら実際にはその工業化はごく限られた量でしかないのが現状である。その理由の一つとして融点の割にはガラス転移温度が 80-100°C と低いためか、高温での寸法安定性、例えばハンダ耐熱性が十分でないことが挙げられる。この寸法安定性の向上のために特開昭 60-69133 号公報等に種々の案が提出されているが、実用的な段階には達していないのが実情である。

本発明者らはこのような現状を打破することを課題として研究に取り組んだ。

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者らの検討で明らかになったのは PCHDMT 系 2 軸配向フィルムを構成する重合体の化学的及び物理的構造が、該フィルムの物性に大きく影響し、架橋構造を持ちしかも特定範囲の微結晶サイズと面配向度をとるときに力学的性質を満足させつつ良好な寸法安定性を発現すること、かようなフィルムは特定の微細構造のフィルムに電離性放射線を照射することによって工業的に有利に得られることである。

すなわち、本発明の第一は PCHDMT またはこれを主成分とする架橋されたポリエステルからなり、X 線回折法によって測定される微結晶サイズ及び面配向度がそれぞれ 40-80 Å 及び 80% 以上であることを特徴とする耐熱性ポリエステル 2 軸配向フィルムを要旨とする。

次に PCHDMT またはこれを

As one of the reasons, A glass transition temperature is as low as 80-100 degree C for its melting point. Therefore, it is mentioned that the dimensional stability at high temperature, for example, pewter heat resistance, is not enough.

It is present situation that it has not reached the practical phase although the various proposal is submitted to the unexamined Japanese patent No. 60-69133 gazette etc. for the improvement in this dimensional stability.

The present inventors made it the subject to overthrow such present condition, and tackled research.

#### 【SOLUTION OF THE INVENTION】

It became clearly by examination of the present inventors is that The chemical and physical structure of the polymer which composes PCHDMT biaxially oriented film influences the physical property of this film greatly.

When taking a crosslinked structure and the microcrystalline size and the degree of plane orientation holding in a specific range, favourable dimensional stability is expressed, satisfying a mechanical property. Such a film is industrially obtained advantageously by irradiating an ionizing radiation on the film of a specific fine structure.

Namely, with first of this invention, It consists of PCHDMT or crosslinked polyester which uses this as a principal component.

The microcrystalline size and the degree of plane orientations which are measured with a X ray diffraction method are respectively 40-80 angstroms and 80 % or more.

The heat-resistant biaxially oriented polyester film characterized by the above-mentioned is a gist.

Next it consists of PCHDMT or polyester which makes this a principal component.

The microcrystalline size and the degree of plane orientations which are measured by XVA

主成分とするポリエステルからなり、XVA 回折法によって測定される微結晶サイズ及び面配向度がそれぞれ 40 Å 80 Å 及び 80% 以上である 2 軸配向フィルムに、電離性放射線を照射することを特徴とする耐熱性ポリエステル 2 軸配向フィルムの製造方法に関する。

本発明において PCHDMT またはこれを主成分とするポリエステルは、1, 4-シクロヘキサンジメタノールをグリコール成分、テレフタル酸をジカルボン酸成分とするポリエステルまたはこれらの成分を主たる成分とし、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、キシリレングリコール、2, 2-ビス (β-ヒドロキシエトキシフェニル) プロパン 6 ビス (β-ヒドロキシエトキシフェニル) スルホンなどのグリコール成分、アジピン酸、セバシン酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等のジカルボン酸成分、ε-ヒドロキシカプロン酸、4-β-ヒドロキシエトキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸成分を少量 (好ましくは 15 モル%以下、さらに好ましくは 10 モル%以下) 共重合成分とするものであり、通常公知の方法で製造され得るものである。

尚、1, 4-シクロヘキサンジメタノールには、シス型とトランス型が存在するが、ポリエステルの融点という意味ではトランス型が好ましい。

diffraction method are respectively 40 angstroms 80 angstroms and 80 % or more. An ionizing radiation is irradiated to the above biaxially oriented film.

It relates to the manufacturing method of the heat-resistant biaxially oriented polyester film characterized by the above-mentioned.

In this invention, PCHDMT or polyester which makes this a principal component, is polyester having 1,4- cyclohexane dimethanol as a glycol component and terephthalic acid as a dicarboxylic acid component, or uses these components as the main components and glycol components, such as an ethylene glycol, diethylene glycol, polyethyleneglycol, a propylene glycol, 1,4- butanediol, xylylene glycol, and a 2,2 -bis((beta)- hydroxy ethoxyphenyl) propane 6 bis ((beta)- hydroxy ethoxyphenyl) sulphone, dicarboxylic acid components, such as the adipic acid, a sebacic acid, an isophthalic acid, and 2,6- naphthalene dicarboxylic acid, hydroxycarboxylic acid components, such as epsilon)- hydroxy caproic acid and a 4-(beta)- hydroxy ethoxy benzoic acid, in a small amount (preferably 15 mol% or less, more preferably 10 mol% or less) as copolymerisation component.

Usually it may manufacture by the well-known method.

In addition, a cis form and a trans form are present in 1,4- cyclohexane dimethanol. However from the viewpoint of the melting point of polyester, it is a trans form rich desirably.

ンス型リッチの方が好ましく、道常シス型とトランス型の比率は 20-50 : 80-50, さらに好ましくは 25-45 : 75-55 であることがよい。また、ポリエステルはフェノール/テトラクロロエタン 1 : 1 (重量比) 混合溶媒中 25°Cでの固有粘度が 0.70 以上であることが好ましい。

本発明のフィルムは架橋された PCHDMT 系ポリエステルからなり、XVA 回折法に測定される微結晶サイズ及び面配向度がそれぞれ 40-80 Å 及び 80% 以上であることを特徴とする。架橋はいわゆる不溶不融の状態にまでポリエステル分子が網目状の構造をとっていることを意味しない。フィルムを構成するポリエステルの少なくとも一部が架橋されて熱に対して安定な構造をとっていればよい。

微結晶サイズは (100) 回折ピークの半価幅より Scheller の式を使用して得られる結晶粒子サイズ (ACS) を意味するが、40-80 Å であることが必要である。ACS が 40 Å 未満では寸法安定性 (熱収縮特性) が悪く、80 Å を超えると脆い性質のフィルムとなってしまう。また、面配向度については

面配向度 =  $100 \times (180 - \text{半価幅}) / 180$

で定義されるが、面配向度が 80% 未満では強伸度特性や縦、横の物性バランスが悪くなる。

本発明の 2 軸配向フィルムを製造するには、2 軸延伸と熱処理によって微結晶サイズ及び面配向度をそれぞれ 40-80 Å 及

The ratio of usual cis form and a trans form is preferably 20-50:80-50, and more preferably 25-45:75-55.

Moreover, it is desirable that the intrinsic viscosity of polyester at 25 degree C is 0.70 or more in a phenol / tetrachloroethane 1:1 (weight ratio) mixed solvent.

The film of this invention consists of crosslinked PCHDMT polyester.

The microcrystalline size and the degree of plane orientations which are measured by XVA diffraction method are respectively 40-80 angstroms and 80 % or more.

It is characterized by the above-mentioned.

A crosslinking does not mean that the polyester molecule has taken the mesh-like structure to an extent of the so-called insoluble infusible state.

What is sufficient is just to crosslink at least part of polyester which composes a film, and to have taken the stable structure to the heat.

A microcrystalline size means crystal grain size (ACS) obtained from the half peak width of a diffraction (100) peak using the expression of Scheller.

However, it is required to be 40-80 angstroms.

If ACS is less than 40 Angstroms, dimensional stability (heat-shrinking property) is bad. If 80 angstroms are exceeded, it will become the film of a brittle characteristic.

Moreover as for a degree of plane orientation, it is defined as

Degree of plane orientation =  $100 \times (180 - \text{half peak width}) / 180$

However, if a degree of plane orientation is 80 % less, the physical property balance of a stretch property, a horizontal, and width becomes bad.

In order to manufacture the biaxially oriented film of this invention, the microcrystalline size and the degree of plane orientation were respectively set to 40-80 angstroms and 80 %

び 80%以上としたフィルムに電離性放射線を照射する方法が採られる。

具体的には PCHDMT またはこれを主成分とするポリエステルからなる未延伸フィルム（未延伸フィルムは通常公知の熔融製膜法にて製造され得るが、ポリマーの熔融温度は 290-330℃が好ましく、またダイから吐出された膜状物は 60℃以下に急冷して結晶化を抑えることが良い）を温度 90-150℃、縦及び横方向の延伸倍率をそれぞれ 2.5-5.0 倍になるように、かつ面延伸倍率が 8-15 倍程度となるように同時法または逐次法で 2 軸延伸した後、200-280℃さらに好ましくは 210-270℃において定長熱処理または 15%以下での緊張もしくは弛緩熱処理を施す方法が採用される。

一般に高温処理は微結晶サイズを増大させる方向に働き、高倍率延伸や緊張処理あるいは低温延伸は面配向度の増大につながる。これらの要因、条件を組み合わせることによってフィルムの微細構造の調節がなされる。

本発明の方法では上記微細構造のフィルムに電離性放射線が照射される。電離性放射線としては電子線、アルファ線、ガンマ線等が挙げられるが特に電子線が好ましく用いられる。放射線量としては 10-150Mrad、さらに好ましくは 15-100Mrad がよい。あまり線量が多すぎるとフィルムの物性を低下させるので好ましくない。また、電子線を用いる場合、電子線の到達

or more by the biaxial extension and heat processing. An ionizing radiation is irradiated on the above film. This method is taken.

Specifically, the unstretched film which consists of PCHDMT or polyester which uses this as a principal component (the melting temperature of a polymer having 290-330 desirable degree C, although a unstretched film may be usually manufactured by the well-known melting film production method. Moreover as for the membranous substance breathed out from the die, it is good to carry out rapid quenching to 60 degree C or less to restrain crystallization) is biaxially extended by a simultaneous method or sequentially method at temperature of 90-150 degree C, so that respectively the draw ratio of a vertical and a horizontal direction may be set into 2.5-5.0 times and a plane draw ratio may be set into about 8-15 times. After that, at 200-280 degree C, more preferably 210-270 degree C, the fixed length heat processing, the tension at 15% or less, or relaxation heat processing are performed. This method is adopted.

It is a role to the direction in which a high temperature process increases a microcrystalline size generally. High multiplying factor drawing, and the tension process or a cold drawing leads to the increase in a degree of plane orientation.

Adjustment of the fine structure of a film is made by putting these factors and conditions together.

An ionizing radiation is irradiated by the film of an above fine structure by the method of this invention.

As an ionizing radiation, an electron beam, an alpha ray, a gamma ray, etc. are mentioned. Especially an electron beam is used preferably.

As a radiation dose, 10-150Mrad, more preferably 15-100Mrad is good.

The physical property of a film is made to reduce when radiation dose is too much. It is not desirable.

Moreover, when using an electron beam, attainment depth of an electron beam is linearly increased in proportion to an acceleration

深度は加速電圧に比例して直線的に増加するのでフィルムの厚みに応じて加速電圧を調節するが、200  $\mu$ m 以下の厚みのフィルムでは加速電圧は 10-10,000KV, 特に 50-5,000KV の範囲で十分である。照射温度すなわち、フィルムの温度は PCHDMT 系ポリエステルガラス転移温度によって変わるが、該ガラス転移温度より 20°C 程度低い温度から該転移温度より約 60°C 高い温度までの領域がよい。実用的な温度は 70-180°C である。温度が高いほど照射に要する時間は短くてよいが、あまり高温になると架橋が十分に進んでいない状態でフィルムの寸法変化が起こったり、微結晶サイズが大きくなりすぎたりするので 200°C 以下が好ましい。照射雰囲気としては空气中、不活性ガス（窒素、アルゴン等）中あるいは真空中等が通常選ばれるが、空气中で照射するのが最も実用的である。

**【実施例】****【実施例 1, 4, 比較例 1, 4】**

シクロヘキサンジメタノール成分のシストランス比率が 40 : 60、融点 290°C、固有粘度 1.0 の PCHDMT のペレットをエクストルダ型溶融押出機に供給し、310°C でリップ巾 200mm、リップ間隔 0.8mm の T ダイから押出した。押出された溶融膜状物を 20°C に保たれたキャスティングローラーで冷却して未延伸フィルムを得、

voltage. Thus an acceleration voltage is adjusted depending on the thickness of a film.

However, with the film of the thickness of 200 or less micro-ms, the acceleration voltage is sufficient in the range of 10-10,000kV, especially 50-5,000 kV.

Irradiation temperature, i.e., temperature of a film, changes by the glass transition temperature of PCHDMT polyester. However, the range from temperature about 20 degree C lower than this glass transition temperature to temperature about 60 degree C higher about than this transition temperature is good.

Practical temperature is 70-180 degree C.

Necessary time may be so short that temperature is high to irradiation.

However, the dimensional change of a film happens in the state where the crosslinking is not progressing sufficiently if it becomes too high temperature. A microcrystalline size becomes too large. 200 degree C or less is desirable.

As irradiation atmosphere, the vacuum middle class is usually chosen among air and inert gas (nitrogen, argon, etc.).

However, irradiating in air is the most practical.

**[Example]****[Example 1-4, Comparative Example 1-4]**

The pellet of PCHDMT of the cis- trans ratio of a cyclohexane dimethanol component of 40:60, 290 degree C of melting point, and the intrinsic viscosity 1.0, is supplied to an extruder form melting extruder.

It extrudes from T die of the lip width of 200 mm, and the lip interval of 0.8 mm at 310 degree C.

The extruded melting membranous substance is cooled with the casting roller kept at 20 degree C. A unstretched film is obtained.

Subsequently the simultaneous biaxial extension of a tenter system is given.



次いでテンター方式の同時 2 軸延伸を施し、さらに定長熱処理を行った後、トリミングして 20m/min. の速度で厚さ 20 $\mu$ , 巾 400mm の延伸フィルムを巻き取った。この操作において、延伸温度、フィルムの長さ方向 (MD 方向) に対して直角方向 (TD 方向) の延伸倍率及び熱処理温度を種々組み合わせた。尚、MD 方向の延伸倍率はすべて 3.1 倍とした。得られた延伸フィルムに加速電圧が 750KV の電子線照射を行った。1 秒当たりの吸収線量は 1Mrad、照射温度は 130℃である。

最終的に得られたフィルムの片面にエポキシ系接着剤 (溶剤として 80 重量%のトルエンを含む) をバーコーターを用いて均一に塗布し、170℃で 5 分間処理してトルエンを除去し、厚さ 35 $\mu$  の電解銅箔と 150℃に加熱した 2 個のローラーの間で圧着した。得られた積層フィルムについてハンダ耐熱性を 260℃ $\times$ 15 秒の条件で評価した。

第 1 表にフィルムの微結晶サイズ、面配向度、強度、ハンダ耐熱性を示すように特定範囲の微細構造のフィルムに放射線処理を施したものが良好な性能を示すことがわかる。

Furthermore it trims, after performing fixed length heat processing. The thickness 20 micro- and width oriented film of 400 mm was wound at the rate of 20 m / min.

In this operation, various the draw ratios and the heat processing temperature of the right-angled direction (the TD direction) were combined to the drawing temperature and the length direction (the MD direction) of a film.

In addition, the draw ratios of the MD direction was set into 3.1 times

The acceleration voltage performed the electron beam irradiation which is 750kV to the obtained oriented film.

The absorption dose per second is 1Mrad. Irradiation temperature is 130 degree C.

A bar coating device is used for one side of the film finally obtained, and an epoxy adhesive agent (80weight% of toluene is included as a solvent) is uniformly applied to it. 5 minutes is processed at 170 degree C, and toluene is removed.

It was stuck by pressure between the electrolytic copper foil of thickness 35 micro-, and two rollers heated at 150 degree C.

Pewter heat resistance was evaluated by the conditions for 260 degree C \* 15 seconds about the obtained laminated film

As the microcrystalline size of a film, a degree of plane orientation, strength, and pewter heat resistance are shown in Table 1 it turns out that the thing which is given the radiation treatment to the film of the fine structure of a specific range shows a favourable property.

第 1 表

No	フィルム作成条件					フィルムの性質			
	延伸温度 (°C)	延伸速度 (mm/min)	延伸温度 (°C)	延伸速度 (mm/min)	延伸温度 (°C)	延伸速度 (mm/min)	延伸速度 (mm/min)	延伸速度 (mm/min)	延伸速度 (mm/min)
実施例 1	120	3.0	220	70	42	85	18	異常なし	異常なし
・ 2	130	3.0	240	70	60	84	17	異常なし	異常なし
・ 3	130	3.0	240	50	60	84	17	異常なし	異常なし
・ 4	160	3.0	250	50	80	81	17	異常なし	異常なし
比較例 1	130	3.0	240	0	60	84	18	異常あり	異常あり
・ 2	90	3.3	200	70	37	85	17	異常あり	異常あり
・ 3	120	2.8	200	70	52	77	11	異常なし	異常なし
・ 4	170	3.5	255	70	85	82	11	異常なし	異常なし

## 【発明の効果】

本発明は従来困難であった PCHDMT 系ポリエステルフィルムの耐熱性向上に成功したものであり、その優れた力学的性質と相まって電気、電子分野に有用な素材を提供する。

## [EFFECT OF THE INVENTION]

This invention succeeds in the improvement in heat-resistance of PCHDMT polyester film which was conventionally difficult. A raw material useful in an electricity and an electronic field in cooperation with the outstanding mechanical property is provided.

【特許出願人】ユニチカ株式会社

[PATENTEE]  
Unitika Ltd.

## **DERWENT TERMS AND CONDITIONS**

*Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["WWW.DERWENT.CO.UK"](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)

["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)